








METHOD FOR RECYCLING A PLASTIC MATERIAL

Patent number: WO0170865
Publication date: 2001-09-27
Inventor: VANDENHENDE BERNARD (BE); DUMONT JEAN-PHILIPPE (BE)
Applicant: SOLVAY (BE); VANDENHENDE BERNARD (BE); DUMONT JEAN PHILIPPE (BE)
Classification:
- international: C08J11/08; C08J11/00; (IPC1-7): C08J11/08; C08L27/06
- european: C08J11/08
Application number: WO2001EP03019 20010319
Priority number(s): FR20000003754 20000323

Also published as:

 US2003119925 (A1)
 FR2806731 (A1)
 CA2403811 (A1)
 EP1268628 (B1)

Cited documents:

 EP0945481
 XP002152112
 JP48016987B

Report a data error here

Abstract of WO0170865

The invention concerns a method for recycling a plastic material which consists in contacting the plastic material with a solvent capable of dissolving it and precipitating the plastic material dissolved in the solvent with a non-solvent in the presence of a phase-separating agent, and wherein the phase-separating agent is compatible with the solvent and incompatible with the non-solvent, is also present when the plastic material is contacted with the solvent and enhances the dissolving

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 septembre 2001 (27.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/70865 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08J 11/08
// C08L 27:06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP01/03019

(22) Date de dépôt international : 19 mars 2001 (19.03.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/03754 23 mars 2000 (23.03.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; 33, rue du
Prince Albert, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : VANDEN-
HENDE, Bernard [BE/BE]; 97, Esptweg, B-2811 Leest
(BE). DUMONT, Jean-Philippe [BE/BE]; 319/6, avenue
des Croix de Guerre, B-1120 Bruxelles (BE).

(74) Mandataires : DUFRASNE, Eugène etc.; Dépt. de la
Propriété Intellectuelle, 310, rue de Ransbeek, B-1120
Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING A PLASTIC MATERIAL

(54) Titre : PROCÉDE DE RECYCLAGE D'UNE MATIÈRE PLASTIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for recycling a plastic material which consists in contacting the plastic material with a solvent capable of dissolving it and precipitating the plastic material dissolved in the solvent with a non-solvent in the presence of a phase-separating agent, and wherein the phase-separating agent is compatible with the solvent and incompatible with the non-solvent, is also present when the plastic material is contacted with the solvent and enhances the dissolving

(57) Abrégé : Procédé de recyclage d'une matière plastique selon lequel la matière plastique est mise en contact avec un solvant capable de la dissoudre et la matière plastique dissoute dans le solvant est précipitée avec un non solvant en présence d'un agent de séparation de phases, dans lequel l'agent de séparation de phases est compatible avec le solvant et incompatible avec le non solvant, est également présent lors de la mise en contact de la matière plastique avec le solvant et améliore la dissolution de la matière plastique par le solvant.

WO 01/70865 A1

Procédé de recyclage d'une matière plastique

La présente invention concerne un procédé pour le recyclage d'une matière plastique.

Les matières plastiques sont abondamment utilisées pour la fabrication d'articles variés, souples ou rigides, tels que par exemple des bâches, des tissus enduits et autres éléments pour l'habillage intérieur de véhicules, des tuyaux, des châssis de fenêtres ou des câbles électriques à isolation polymérique.

Un broyage poussé de ces articles conduirait le plus souvent à un mélange de fines particules de composition hétérogène, dont la purification et la réutilisation seraient difficiles. En outre, dans le cas d'articles renforcés par des fibres (par exemple de polyester), les fibres forment souvent une sorte d'ouate qui complique fortement la réutilisation des broyats.

Différents procédés basés sur une dissolution au moyen de solvants organiques ont déjà été proposés. Ainsi, la demande de brevet EP 945481 au nom de la demanderesse propose un procédé de recyclage d'un article à base d'au moins un polymère du chlorure de vinyle, selon lequel :

- (a) l'article est déchiqueté en fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions ;
- (b) les fragments d'article, secs, sont mis en contact avec un solvant capable de dissoudre le polymère, substantiellement anhydre, formant avec l'eau un azéotrope ;
- (c) on provoque la précipitation du polymère dissous dans le solvant par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui provoque en outre l'entraînement de l'azéotrope solvant-eau et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymère;
- (d) on recueille les particules de polymère.

Etant donné le coût du solvant et les inconvénients que son rejet dans l'environnement pourrait présenter, il est souhaitable de traiter la fraction azéotropique afin d'en récupérer le solvant. La solution proposée dans cette demande de brevet consiste à utiliser du CaCl_2 comme agent de séparation de phases provoquant sa décantation de l'azéotrope (sous forme liquide) en une phase aqueuse et une phase essentiellement constituée de solvant. Ce CaCl_2 se retrouve dans la phase aqueuse et peut être réutilisé comme agent de séparation de phases.

moyennant reconcentration par évaporation de l'eau. Cette opération est coûteuse tant en termes de besoins énergétiques, que d'appareillage étant donné la corrosivité du CaCl_2 .

5 Ce type de problème, à savoir la récupération des constituants d'un mélange solvant – non solvant est en fait un phénomène qui se rencontre dans la plupart des procédés de recyclage de matières plastiques impliquant la mise en solution dans un solvant et la précipitation de la matière plastique dissoute par un non solvant.

10 La présente invention est basée sur la constatation surprenante que l'addition de certains agents de séparation de phases au mélange solvant – non solvant d'une matière plastique permet non seulement de faciliter la décantation de ce mélange, mais aussi, d'augmenter le pouvoir de dissolution de la phase riche en solvant vis-à-vis de la matière plastique en question. En conséquence, le procédé devient plus souple, moins consommateur d'énergie et moins coûteux.

15 Dès lors, la présente invention vise à fournir un procédé de recyclage qui soit simple, économique, sûr, peu polluant, et qui permette de recueillir des matières plastiques d'une pureté élevée.

20 Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de recyclage d'une matière plastique selon lequel la matière plastique est mise en contact avec un solvant capable de la dissoudre et la matière plastique dissoute dans le solvant est précipitée avec un non solvant en présence d'un agent de séparation de phases, dans lequel l'agent de séparation de phases est compatible avec le solvant et incompatible avec le non solvant, est également présent lors de la mise en contact de la matière plastique avec le solvant et améliore la dissolution de la matière plastique par le solvant.

25 La matière plastique en question peut être de toute nature. Il peut s'agir d'un polymère apolaire, tel qu'un polymère de l'éthylène (PE) ou du propylène (PP). Il peut également s'agir d'un polymère polaire tel qu'un polymère du chlorure de vinyle (PVC) ou du chlorure de vinylidène (PVDC). De bons résultats ont été obtenus avec le PVC. Par PVC, on entend désigner tout homo- ou copolymère
30 contenant au moins 50 % en poids de chlorure de vinyle.

35 La matière plastique peut se présenter sous une forme quelconque. Il peut par exemple s'agir de déchets de polymérisation, de compoundage ou de mise en oeuvre, éventuellement à l'état liquide ou pâteux, éventuellement même en solution dans un solvant. Il peut également s'agir d'articles solides comprenant un ou plusieurs additifs usuels tels que par exemple plastifiants, stabilisants, antioxydants, agents ignifugeants, pigments, matières de charge, etc., y compris

des fibres de renforcement. Ces fibres peuvent être de toute nature, naturelles ou synthétiques ; on peut notamment utiliser des fibres de verre, de cellulose ou de matière plastique. Il s'agit souvent de fibres de matière plastique, et en particulier de fibres de polyester. Le polyéthylène-téréphtalate (PET) donne de bons résultats, notamment pour le renforcement de feuilles utilisées comme bâches. Le diamètre des fibres est habituellement de l'ordre de 10 à 100 µm. Dans les feuilles renforcées, il s'agit souvent de fibres longues, dont la longueur peut atteindre plusieurs mètres. Il peut toutefois également s'agir de fibres plus courtes, de quelques millimètres à quelques centimètres de longueur, formant éventuellement un tissu, un non tissé ou un feutre. A titre illustratif, les fibres peuvent représenter de 1 à 50% du poids d'une feuille renforcée.

Ces articles peuvent se présenter sous la forme de tuyaux souples ou rigides, de récipients, de feuilles pour le revêtement des sols, de bâches, de châssis de fenêtres, de gaines d'isolation de câbles électriques, etc. Ils peuvent avoir été fabriqués par toute technique connue : extrusion, enduction, injection, etc. Il peut s'avérer intéressant de déchiqueter ces articles de manière à les réduire en fragments de taille réduite, aisés à manipuler et à dissoudre dans le procédé selon l'invention. Des traitements de déchiquetage adéquats sont décrits dans la demande de brevet EP 945481 susmentionnée, et sont incorporés par référence dans la présente demande.

Dans le procédé selon l'invention, la matière plastique est mise en contact avec un solvant capable de la dissoudre, en présence d'un agent de séparation de phases. Dans le cas où l'article est renforcé par des fibres, le mélange solvant – agent de séparation de phases ne doit cependant pas provoquer la dissolution de constituants autres que la matière plastique à recycler. La récupération d'éventuels renforts ou "accessoires" tels qu'œillets métalliques, étiquettes, conducteurs métalliques etc. incorporés dans ou joints à la matière plastique et qui n'en auraient pas été enlevés avant qu'elle ne soit soumise au procédé selon l'invention, est décrite dans la demande de brevet EP 945481 et incorporée par référence.

L'agent de séparation de phases selon la présente invention est par définition un composé qui favorise la décantation des mélanges solvant – non solvant de la matière plastique. Selon la présente invention, cet agent est en outre compatible avec le solvant, non compatible avec le non solvant et il améliore la dissolution de la matière plastique par le solvant. Ainsi, cet agent de séparation de phases sera quasi absent dans la phase riche en non solvant issue de la décantation, ce qui peut être avantageux dans le cas où le non solvant peut être rejeté à l'environnement

- 4 -

(ex. si ce non solvant est de l'eau) et ce qui favorise également l'obtention d'une matière plastique substantiellement exempte de cet agent.

La dissolution s'effectue généralement sous une pression au moins égale à la pression atmosphérique, voire au moins égale à 1.5 bars. Avantageusement, cette
5 pression n'excède pas 10 bars, de préférence 5 bars.

La température de dissolution est généralement d'au moins 75 °C, voire 100 °C ; elle n'excède généralement pas 125 °C, voire 110 °C.

Il peut en outre s'avérer avantageux de travailler sous atmosphère inerte, par exemple sous azote, pour éviter tout risque d'explosion et de dégradation du
10 solvant, du non solvant et/ou de l'agent de séparation de phases.

La quantité de solvant et d'agent de séparation de phases à utiliser doit être choisie de façon à éviter que l'augmentation de viscosité provoquée par la dissolution de la matière plastique ne perturbe le bon déroulement du procédé (filtration, ...). On préfère que, lors de l'étape de dissolution, de matière plastique
15 n'excède pas 200 g par litre de mélange solvant – agent de séparation de phases, et en particulier 100 g/l.

Dans la perspective d'une nouvelle mise en œuvre de la matière plastique ainsi recueillie, une variante avantageuse du procédé selon l'invention consiste à incorporer au solvant, outre l'agent de séparation de phases, avant ou pendant
20 l'étape de dissolution de la matière plastique, un ou plusieurs additifs (stabilisants, plastifiants, etc.), dont les natures et les quantités soient adaptées aux propriétés que l'on souhaite conférer à la matière plastique recyclée. Il est souhaitable, dans ce cas, que le ou les additifs ainsi incorporés soient solubles dans le solvant utilisé. D'éventuels additifs insolubles peuvent cependant être dispersés finement dans le
25 solvant.

Après la dissolution de la matière plastique et l'éventuelle séparation des constituants non dissous, on provoque la précipitation de la matière plastique dissoute éventuellement en réduisant la pression (généralement jusqu'à la pression atmosphérique), ce qui provoque généralement une diminution de la température,
30 mais surtout en ajoutant dans le solvant contenant la matière plastique dissoute, un non solvant en une quantité suffisante pour provoquer la précipitation complète de la matière plastique dissoute. Avantageusement, cette précipitation est réalisée par l'injection conjointe de non solvant sous forme liquide et sous forme gazeuse, ce qui accélère la précipitation de la matière plastique. Il n'est pas nuisible que le non
35 solvant injecté contienne éventuellement une faible concentration de solvant ; ceci est intéressant dans la mesure où, comme exposé ci-après, une éventuelle étape

- 5 -

ultérieure du procédé peut précisément fournir une telle source de non solvant, que l'on peut ainsi réutiliser sans épuration particulière.

En vue de réduire la taille des particules obtenues par précipitation, il est avantageux que cette précipitation ait lieu en présence d'un agent dispersant. Du point de vue pratique, celui-ci est avantageusement ajouté au solvant dès le début de la dissolution de la matière plastique. Alternativement, cet agent dispersant peut être ajouté en même temps que le non solvant utilisé pour la précipitation (soit dans le même flux, soit séparément), mais cette manière de procéder est plus difficile à piloter et pourrait mener à un manque d'homogénéisation du milieu. Par agent dispersant selon cette variante de l'invention, on entend désigner des agents tensioactifs tels que la bentonite, l'alcool polyvinylique, la gélatine, les esters ou éthers cellulosiques, les (co)polymères hydrosolubles... Les éthers cellulosiques donnent de bons résultats. L'agent dispersant selon cette variante de l'invention est utilisé en une quantité généralement supérieure ou égale à 0.001% en poids par rapport au poids de PVC, de préférence supérieure ou égale à 0.01%, ou mieux, supérieure ou égale à 0.1%. La teneur en agent dispersant est généralement inférieure ou égale à 5%, voire 2%, ou mieux, 1 %.

Un autre moyen permettant de réduire la granulométrie du produit obtenu est d'ajouter le non solvant de manière progressive dans le solvant contenant la matière plastique dissoute et de réduire la pression en dessous de la pression atmosphérique au cours de l'ajout progressif de non solvant. On observe ainsi généralement une inversion de phases, c.à.d. que le milieu de précipitation passe d'une dispersion du non solvant dans le solvant, à une dispersion du solvant dans le non solvant. Ce phénomène s'accompagne d'une chute brusque de la viscosité et c'est à partir de ce moment là que la matière plastique, qui était dissoute, précipite sous forme de grains de plus en plus denses. Il est particulièrement avantageux que la réduction de pression recommandée ci-dessus ait lieu avant l'inversion de phase, de manière à ce que celle-ci ait lieu à pression réduite. Selon cette variante avantageuse de la présente invention, la pression est généralement inférieure ou égale à 0.9 bar, voire 0.8 bar et de préférence, 0.7 bar lors de l'inversion de phases. Cette pression est généralement supérieure à 0.2 bar, voire à 0.4 bar. Un autre avantage d'une diminution de la pression lors de l'ajout progressif de non solvant est qu'elle permet de reculer le seuil de concentration critique en matière plastique à partir duquel on assiste à une prise en masse du milieu. Elle permet donc en quelque sorte de traiter plus de polymère avec une même quantité de solvant.

Enfin, pour réduire la granulométrie au maximum et obtenir un produit exempt d'agglomérats, il est avantageux d'à la fois utiliser un agent dispersant, et de réduire la pression en dessous de la pression atmosphérique au cours de l'ajout progressif de non solvant.

- 5 Le solvant capable de dissoudre la matière plastique est de préférence choisi parmi les liquides ayant un paramètre de solubilité (dont une définition et des valeurs expérimentales figurent dans "Properties of Polymers", D.W. Van Krevelen, Edition de 1990, pp.200-202, ainsi que dans "Polymer Handbook", J. Brandrup and E.H. Immergut, Editors, Second Edition, p.IV-337 à
- 10 IV-359) voisin du paramètre de solubilité de la matière plastique à dissoudre. Quant au non solvant de la matière plastique, il est de préférence choisi comme ayant un paramètre de solubilité fort différent de celui de la matière plastique à dissoudre. Il est entendu que par solvant et non solvant, on entend aussi bien des substances pures que des mélanges de substances. L'agent de séparation de phases
- 15 présente de préférence également un paramètre de solubilité différent de celui de la matière plastique à dissoudre.

Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, le paramètre de solubilité du solvant est voisin de celui de la matière plastique et celui de l'agent de séparation de phases est :

- 20 - inférieur au paramètre de solubilité de la matière plastique si le paramètre de solubilité du non solvant est supérieur à celui de la matière plastique
- supérieur au paramètre de solubilité de la matière plastique si le paramètre de solubilité du non solvant est inférieur à celui de la matière plastique.

- 25 Il est important de noter que de nombreux déchets de matière plastique contiennent une quantité non négligeable d'eau qui, de par sa polarité, présente un paramètre de solubilité nettement plus élevé que celui des matières plastiques et est de ce fait un non solvant de celles-ci. En conséquence, selon une variante préférée du procédé selon la présente invention, le non solvant choisi pour la précipitation de la matière plastique dissoute dans le solvant est l'eau et l'agent de
- 30 séparation de phases, un composé organique apolaire (qui présente de ce fait un paramètre de solubilité nettement plus faible que celui de l'eau).

- 35 Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, l'agent de séparation de phases et le solvant sont substantiellement éliminés du milieu de précipitation par évaporation à une température inférieure à la température d'ébullition du non solvant. Cette élimination est possible notamment par le choix de substances ayant un point d'ébullition inférieur à celui du non solvant

et/ou présentant un azéotrope avec ce dernier.

Il est avantageux, dans le contexte du procédé selon l'invention, que le solvant utilisé soit miscible avec le non solvant, et forme avec lui un mélange azéotropique. Dans ce cas, une grande partie du solvant peut être éliminé par évaporation du milieu de précipitation sous forme de vapeur de composition azéotropique.

Dans certains cas, les vapeurs contenant le solvant et l'agent de séparation de phases contiennent également une fraction substantielle de non solvant. Ces vapeurs sont alors avantageusement condensées et soumises à une décantation et à une élimination subséquente de la phase riche en non solvant avant réutilisation pour la dissolution de la matière plastique. Cette réutilisation peut avoir lieu lors d'un procédé ultérieur, s'il s'agit d'un procédé discontinu (ou batch) de recyclage de la matière plastique, ou faire partie intégrante du procédé lui-même dans le cas d'un procédé continu. La phase riche en non solvant résultant de la décantation peut également être réutilisée lors de la précipitation de la matière plastique, ainsi que déjà évoqué précédemment.

Un avantage important du procédé selon la présente invention est donc qu'il peut fonctionner en boucle fermée, sans générer de rejets, étant donné qu'aussi bien la phase contenant le solvant et l'agent de séparation de phases que celle contenant le non solvant peuvent être recyclées et réutilisées dans le procédé.

Selon une autre variante avantageuse du procédé selon la présente invention, les vapeurs contenant le solvant et l'agent de séparation de phases sont simplement condensées et réutilisées telles quelles à la dissolution de la matière plastique, sans décantation préalable. Ceci est avantageux lorsque ces vapeurs contiennent peu de non solvant et/ou qu'il est possible de travailler en équilibre di-phasique, avec deux phases (une phase riche en solvant et contenant substantiellement tout l'agent de séparation de phases, puisque celui-ci est compatible avec le solvant et non compatible avec le non solvant ; et une phase riche en non solvant). La phase riche en solvant assure alors par le choix correct des concentrations en agent de séparation (requis pour obtenir le bon paramètre de solubilité), la dissolution sélective de la matière plastique. La phase riche en non-solvant ne perturbe pas cette dissolution. Etant alors en système di-phasique, la phase riche en solvant devient tout à fait insensible à la quantité de non-solvant ajoutée (par exemple, à l'eau contenue dans la matière plastique à recycler). Seule la quantité de phase riche en non solvant augmente. Le procédé selon cette variante de l'invention est donc plus souple au niveau de la gamme

des concentrations en non solvant tolérées. Un autre avantage important de cette variante est donc qu'il n'est plus nécessaire d'éliminer préalablement (par séchage) ou a posteriori l'eau amenée avec la matière plastique à recycler. Il suffit alors dans le procédé selon l'invention, de choisir l'eau comme non solvant et l'eau contenue dans la matière plastique est alors simplement déplacée vers la phase riche en non solvant. Il s'agit d'une importante économie d'énergie étant donnée l'importante chaleur de vaporisation de l'eau.

Le procédé selon l'invention a été appliqué avec succès au recyclage du PVC, en choisissant comme solvant, la MEK (méthyléthylcétone), comme non solvant, l'eau, et comme agent de séparation de phases, un hydrocarbure aliphatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone. D'excellents résultats ont été obtenus en choisissant le n-hexane comme agent de séparation de phases.

Les caractéristiques du procédé selon la présente invention peuvent avantageusement être intégrées dans tout procédé où la matière plastique est le PVC et où :

- (a) le PVC est mis en contact avec le solvant et l'agent de séparation de phases, et est dissous;
- (b) on provoque la précipitation du PVC dissous dans le solvant par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui permet d'éliminer le solvant et l'agent de séparation de phases par évaporation et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de PVC;
- (c) on recueille les particules de PVC.

De manière plus précise, les caractéristiques du procédé selon la présente invention peuvent être intégrées dans le procédé décrit dans la demande EP 945481 et introduit par référence. Dans ce cas, il est avantageux de choisir un procédé batch, qui se déroule en boucle avec récupération des vapeurs contenant le solvant et l'agent de séparation de phases, condensation et recyclage d'une fraction ou de la totalité de celles-ci à la dissolution dans le batch suivant. Dans ce cas, de bons résultats ont été obtenus avec comme solvant, la MEK et comme agent de séparation de phases, le n-hexane. L'agent de séparation de phases est ajouté lors du premier batch, soit à l'étape de dissolution, soit après la condensation des vapeurs. La deuxième solution a donné de bons résultats. Avant le recyclage (d'une fraction) des vapeurs condensées, il peut s'avérer intéressant de les laisser décanter sous l'action de l'agent de séparation de phases et d'éliminer la phase riche en non solvant. Alternativement, on peut recycler la totalité des vapeurs condensées, à condition d'adapter la quantité d'agent de séparation de

phases utilisé. En effet, dans ce cas-là, le milieu de dissolution contient une quantité importante de non solvant et il faut suffisamment d'agent de séparation de phases pour contrebalancer l'effet négatif du non solvant sur la dissolution de la matière plastique. Avec certains composés, tels que la MEK (comme solvant), l'eau (comme non solvant) et le n-hexane (comme agent de séparation de phases), on assiste à la formation de deux phases lors de la dissolution. Dans ce cas, comme la teneur en eau totale du milieu est généralement d'au moins 5% (en poids), on veillera à choisir une teneur en hexane d'au moins 5% également (étant donné que le reste du milieu est constitué de MEK) afin d'obtenir une phase riche en MEK capable de dissoudre le PVC sur une gamme de températures acceptable. De préférence, on veillera à ce que la teneur en eau n'excède pas 15%, ce qui permet de limiter la teneur en hexane à 30%.

Exemple 1

On a procédé à une campagne d'essais impliquant les étapes suivantes :

1. on a mis en solution 15 kg de PVC homopolymère dans 147 kg de MEK et 8 kg d'eau (provenant des déchets de PVC, qui n'ont pas été séchés avant dissolution), sous une pression de +/- 3.5 bara (bar absolu) et à une température de 110 °C (cette température étant nécessaire à la dissolution du PVC en 10 min), dans un autoclave agité de 250 l de capacité utile;
2. on a détendu la solution à 1 bara et on a injecté 90 kg d'eau (60 kg sous forme de vapeur, et 30 kg sous forme liquide) dedans; on a ainsi précipité le PVC dissous ; tant que le milieu contenait encore de la MEK, la température est restée approximativement égale à 74 °C (température d'ébullition de l'azéotrope à 1 bara); lorsque la quasi-totalité de la MEK a été entraînée, la température a monté pour atteindre 100°C et y a été maintenue durant 30 min ;
3. on a recueilli les vapeurs et on les a condensées à 30°C ; on y a ajouté du n-hexane de manière à obtenir un mélange comprenant 170 kg de MEK (78.9% en poids), 23 kg d'eau (10.8%) et 22 kg d'hexane (10.3%) ;
4. on a ensuite agité vigoureusement le mélange et on l'a laissé décanter 30 min à 30°C ;
5. on a prélevé 155 kg de la phase riche en solvant qui comprend 83.5% de MEK, 5% d'eau et 11.5% d'hexane ;
6. on l'a chauffée à 115°C sous 4.4 bara et on l'a transvasée dans le réacteur de dissolution ;

- 10 -

7. on a opéré une nouvelle dissolution de 15 kg de PVC dans un milieu contenant 83.5% de MEK, 5% d'eau et 11.5% d'hexane ; cette fois, une température de 90°C environ a suffi à une dissolution aisée du PVC en 10 min sous 2.8 bara ;
- 5 8. on a détendu la solution à 1 bara et on y a injecté 90 kg d'eau (60 kg sous forme de vapeur, et 30 kg sous forme liquide) ; on a assisté à la précipitation du PVC dissous ; on a collecté et condensé les vapeurs ;
9. on les a agitées puis laissé décanter durant 5 min ; on a à nouveau effectué un prélèvement de 155 kg de la phase riche en solvant qui comprend 83.5 %
10 de MEK, 5 % d'eau et 11.5 % d'hexane ;
10. on a à nouveau effectué une dissolution de 15 kg de PVC dans un milieu contenant 83.5 % de MEK, 5 % d'eau et 11.5 % d'hexane à une température de 90 °C en 10 min.

On a mesuré qu'après centrifugation, le PVC séparé de la phase aqueuse ne
15 contenait que 60 ppm de MEK et 13 ppm d'hexane et que l'eau de précipitation ne contenait que 100 ppm de MEK et 10 ppm d'hexane.

Exemple 2

On a procédé à une campagne d'essais impliquant les étapes suivantes :

- 20 1. on a mis en solution 15 kg de PVC homopolymère dans 147 kg de MEK et 8 kg d'eau (provenant des déchets de PVC, qui n'ont pas été séchés avant dissolution), sous une pression de \pm 3.5 bara et à une température de 110 °C (cette température étant nécessaire à la dissolution du PVC en 10 min), dans un autoclave agité de 250 l de capacité;
- 25 2. on a détendu la solution à 1 bara et on y a injecté 90 kg d'eau (60 kg sous forme de vapeur, et 30 kg sous forme liquide) ; on a ainsi précipité le PVC dissous ; tant que le milieu contenait encore de la MEK, la température est restée approximativement égale à 74 °C (température d'ébullition de l'azéotrope à 1 bara); lorsque la quasi-totalité de la MEK a été entraînée, la température est montée pour atteindre 100°C et y a été maintenue durant 30
30 min ;
3. on a recueilli les vapeurs et on les a condensées à 30°C ; on y a ajouté du n-hexane de manière à obtenir un mélange de 155 kg contenant 109.4 kg de MEK (71 % en poids), 22.4 kg d'eau (14 %) et 23.3 kg d'hexane (15%) ;
- 35 4. on a prélevé de ce mélange tel quel pour la dissolution suivante ;
5. on l'a chauffé à 110°C sous 4.4 bara et on l'a transvasé dans le réacteur de dissolution ;

- 11 -

6. on a effectué une nouvelle dissolution de 15 kg de PVC dans un milieu contenant 71% de MEK, 14 % d'eau et 15 % d'hexane ; cette fois, une température de 90°C environ a suffi à une dissolution aisée du PVC en 10 min sous 3.3 bara ;
- 5 7. on a détendu la solution à 1 bara et on y a injecté 90 kg d'eau (60 kg sous forme de vapeur, et 30 kg sous forme liquide) ; on a ainsi précipité le PVC dissous ; on a recueilli et condensé les vapeurs ;
8. on a prélevé une partie de ces vapeurs condensées pour obtenir la même proportion et les mêmes masses qu'au point 3 ci dessus.
- 10 9. on a effectué une nouvelle dissolution de 15 kg de PVC dans un milieu contenant 71% de MEK, 14 % d'eau et 15 % d'hexane ; cette fois encore, une température de 90°C a suffi à obtenir la dissolution du PVC en 10 min sous 3.3 bara.

Exemple 3

- 15 1. on a préparé 155 kg d'une solution comprenant 82 % de MEK, 5% d'eau et 13 % d'hexane ;
2. on l'a chauffée à 115°C sous 4.4 bara et on l'a transvasée dans le réacteur de dissolution ;
3. on a opéré une dissolution de 15.5 kg de PVC dans ce milieu à 100°C en 10 min et sous 2.8 bara ;
- 20 4. on a détendu la solution à 1 bara et on y a injecté progressivement de la vapeur et de l'eau sous forme liquide (60 kg au total). Lorsqu'un régime stable d'injection vapeur a été atteint, on a réduit la pression du réacteur à 0.65 bara pour que le changement de phases et la précipitation se fassent à
- 25 une température réduite de 63.8 à 66 °C ;
5. on a recueilli du PVC sous forme de particules ayant un diamètre moyen de 375 µm et dont 90 % des particules sont inférieures à 489 µm.

Exemple 4

- 30 1. on a préparé 155 kg d'une solution comprenant 82 % de MEK, 5% d'eau et 13 % d'hexane ;
2. on l'a chauffée à 115°C sous 4.4 bara et on l'a transvasée dans le réacteur de dissolution ;
3. on a effectué la dissolution de 14 kg de PVC dans cette solution à une température de 100°C, en 10 min et sous 2.8 bara ;
- 35 4. on a détendu la solution à 1 bara et on y a injecté progressivement de la vapeur et de l'eau sous forme liquide (60 kg au total). On a maintenu le

- 12 -

réacteur à pression atmosphérique durant l'inversion de phases et la précipitation, qui ont eu lieu à une température de 72 à 75°C ;

5. on a recueilli du PVC ayant un diamètre moyen de 621 μm et dont 90 % des particules sont inférieures à 883 μm .

5 Exemple 5

1. on a préparé 155 kg d'une solution comprenant 82 % de MEK, 5% d'eau et 13 % d'hexane ;
2. on l'a chauffée à 115°C sous 4.4 bara et on l'a transvasée dans le réacteur de dissolution ;
- 10 3. on a effectué la dissolution de 14 kg de PVC dans cette solution à une température de 100°C, en 10 min sous 2.8 bara ;
4. on a détendu la solution à 1 bara et on y a injecté progressivement de la vapeur et de l'eau sous forme liquide (60 kg au total). Lorsqu'un régime stable d'injection vapeur a été atteint, on a réduit la pression du réacteur à
- 15 0.55 bara, et la précipitation et l'inversion de phases ont eu lieu à une température réduite 64 à 65 °C ;
5. on a recueilli du PVC ayant un diamètre de particules moyen de 314 μm et dont 90 % des particules sont inférieure à 443 μm .

Exemples 6, 7 et 8

- 20 1. on a préparé une solution comprenant 82 % de MEK, 5% d'eau et 13 % d'hexane
2. on a effectué la dissolution de 250 g de PVC dans 2667 g de cette solution dans un réacteur en verre de 5 l
3. on y a injecté du dispersant (Méthocel K100 (éther cellulosique)) dans les
- 25 quantités reprises dans le tableau ci dessous,
4. on a précipité le PVC dissout par injection de vapeur à pression atmosphérique

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

| Exemple | [Agent dispersant] (%) | diamètre moyen (μm) |
|---------|---------------------------|----------------------------------|
| 6 | 0 | 480 |
| 7 | 0.1 | 376 |
| 8 | 0.2 | 325 |

Exemple 9

1. on a préparé 155 kg d'une solution comprenant 82 % de MEK, 5% d'eau et 13 % d'hexane ;
2. on l'a chauffée à 115°C sous 4.4 bara et on l'a transvasée dans le réacteur de dissolution ;
3. on a effectué la dissolution de 17.25 kg de PVC dans cette solution à une température de 100°C environ, en 10 min et sous 2.8 bara ;
4. on a détendu la solution à 1 bara et on y a injecté progressivement de la vapeur et de l'eau sous forme liquide (60 kg au total) . On a maintenu le réacteur à pression atmosphérique durant l'inversion de phases et la précipitation, qui ont eu lieu à température réduite de 72 à 75 °C ;
5. on a recueilli du PVC de granulométrie très grossière, dont seulement 76% passe à travers un tamis de 1 mm .

Exemple 10

1. on a préparé 155 kg d'une solution comprenant 82 % de MEK, 5% d'eau et 13 % d'hexane ;
2. on l'a chauffée à 115°C sous 4.4 bara et on l'a transvasée dans le réacteur de dissolution ;
3. on a effectué la dissolution de 16.7 kg de PVC dans cette solution à une température de 100°C, en 10 min et sous 2.8 bara ;
4. on a introduit lors de la dissolution, le même agent de dispersion que dans les exemples 6 à 8 à raison de 0.2 % en poids par rapport au PVC.
5. on a détendu la solution à 1 bara et on y a injecté progressivement de la vapeur et de l'eau sous forme liquide (60 kg au total) . Lorsqu'un régime stable d'injection de vapeur a été atteint, on a réduit la pression à 0.7 bara dans le réacteur et l'inversion de phases et la précipitation ont eu lieu à une température réduite de 64 à 65 °C;
6. le PVC récupéré possède une granulométrie nettement plus fine, 99.8 % du produit passant à travers un tamis de 1 mm .

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de recyclage d'une matière plastique selon lequel la matière plastique est mise en contact avec un solvant capable de la dissoudre et la matière plastique dissoute dans le solvant est précipitée avec un non solvant en présence d'un agent de séparation de phases, dans lequel l'agent de séparation de phases est compatible avec le solvant et incompatible avec le non solvant, est également présent lors de la mise en contact de la matière plastique avec le solvant et améliore la dissolution de la matière plastique par le solvant.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la précipitation de la matière plastique a lieu en présence d'un agent dispersant.
- 3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on ajoute le non solvant de manière progressive dans le solvant contenant la matière plastique dissoute et dans lequel on réduit la pression en dessous de la pression atmosphérique au cours de l'ajout progressif de non solvant.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le paramètre de solubilité du solvant est voisin de celui de la matière plastique et celui de l'agent de séparation de phases est :
- inférieur au paramètre de solubilité de la matière plastique si le paramètre de solubilité du non solvant est supérieur à celui de la matière plastique
 - supérieur au paramètre de solubilité de la matière plastique si le paramètre de solubilité du non solvant est inférieur à celui de la matière plastique.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le non solvant est l'eau et l'agent de séparation de phases, un composé organique apolaire.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant et l'agent de séparation de phases sont substantiellement éliminés du milieu de précipitation par évaporation à une température inférieure à la température d'ébullition du non solvant.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, où le solvant est miscible avec le non solvant et forme avec lui un mélange azeotropique.

- 15 -

8 - Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel les vapeurs contenant le solvant et l'agent de séparation de phases contiennent également une fraction substantielle de non solvant, et dans lequel ces vapeurs sont condensées et sont soumises à une décantation et à une élimination subséquente de la phase riche en non solvant avant réutilisation pour la dissolution de la matière plastique.

9 - Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel les vapeurs contenant le solvant et l'agent de séparation de phase sont condensées et réutilisées telles quelles à la dissolution de la matière plastique, sans décantation préalable.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la matière plastique est le PVC, le solvant est la MEK, le non solvant est l'eau et l'agent de séparation de phases est un hydrocarbure aliphatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone.

11 - Procédé selon la revendication 8, où l'agent de séparation de phases est le n-hexane.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la matière plastique est le PVC et selon lequel :

(a) le PVC est mis en contact avec le solvant et l'agent de séparation de phases, et est dissous;

(b) on provoque la précipitation du PVC dissous dans le solvant par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui permet d'éliminer le solvant et l'agent de séparation de phases par évaporation et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de PVC;

(c) on recueille les particules de PVC.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/03019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J11/08 //C08L27:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 945 481 A (SOLVAY) 29 September 1999 (1999-09-29) cited in the application claims 1,8 page 6, line 1-5 | 1,5,6,12 |
| A | DATABASE WPI Week 7322 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1973-31708U XP002152112 & JP 48 016987 B (TOYO TELL ME KK) abstract | 1,10,11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 2001

Date of mailing of the international search report

10/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 01/03019

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0945481 A | 29-09-1999 | FR 2776663 A | 01-10-1999 |
| | | FR 2776664 A | 01-10-1999 |
| | | AU 2139599 A | 07-10-1999 |
| | | BR 9901033 A | 02-05-2000 |
| | | JP 11310660 A | 09-11-1999 |
| | | PL 332153 A | 27-09-1999 |
| | | SK 39899 A | 09-10-2000 |
| | | US 6172125 B | 09-01-2001 |
| JP 48016987 B | 25-05-1973 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D de Internationale No
PCT/EP 01/03019

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J11/08 //C08L27:06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | EP 0 945 481 A (SOLVAY) 29 septembre 1999 (1999-09-29) cité dans la demande revendications 1,8 page 6, ligne 1-5 | 1,5,6,12 |
| A | DATABASE WPI Week 7322 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1973-31708U XP002152112 & JP 48 016987 B (TOYO TELL ME KK) abrégé | 1,10,11 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

B document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 août 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/08/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemeesch, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D Je Internationale No

PCT/EP 01/03019

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0945481 A | 29-09-1999 | FR 2776663 A | 01-10-1999 |
| | | FR 2776664 A | 01-10-1999 |
| | | AU 2139599 A | 07-10-1999 |
| | | BR 9901033 A | 02-05-2000 |
| | | JP 11310660 A | 09-11-1999 |
| | | PL 332153 A | 27-09-1999 |
| | | SK 39899 A | 09-10-2000 |
| | | US 6172125 B | 09-01-2001 |
| <hr/> | | | |
| JP 48016987 B | 25-05-1973 | AUCUN | |
| <hr/> | | | |